DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009576525
WPI Acc No: 1993-270071/ 199334
XRAM Acc No: C93-120598

Prodn. of carbon@ cluster at high yield - by applying arc discharge to electrodes consisting of carbon@ rod and metallic rod in container contg. inert gas

Patent Assignee: HITACHI LTD (HITA)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
JP 5186865	A	19930727	JP 91345837	A	19911227	199334	B

Priority Applications (No Type Date): JP 91345837 A 19911227
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5186865	A		4	C23C-014/24	

Abstract (Basic): JP 5186865 A

Prodn. comprises: a container filled with inert gas; a pair of electrodes consisting of a carbon rod and a metallic rod, which are placed in the container. Carbon cluster is prepd. by applying arc discharge or resistance heating to these electrode. The power applied to these electrodes is either AC or DC. The carbon rod is pref. used as positive electrode and the metallic rod is pref. used as negative electrode. The metallic rod is pref. made of Fe, Ni, Co, SiC, Al, alkali earth metal, or their alloy. The carbon rod pref. contains catalyst. The catalyst is pref. complex of transition metal.

USE/ADVANTAGE - The method is simple and provides carbon cluster at a high yield. Conventional prepn. method of carbon cluster such as C60 gives only 10% of yield at the highest

Dwg.0/1

Title Terms: PRODUCE; CARBON; CLUSTER; HIGH; YIELD; APPLY; ARC; DISCHARGE; ELECTRODE; CONSIST; CARBON; ROD; METALLIC; ROD; CONTAINER; CONTAIN; INERT ; GAS
Derwent Class: E36; L02; M13
International Patent Class (Main): C23C-014/24
International Patent Class (Additional): C01B-031/02
File Segment: CPI
Manual Codes (CPI/A-N): E31-N03; L02-H04; M13-H
Chemical Fragment Codes (M3):
01 C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N120 N480 Q453 Q464 R01669-P
Derwent Registry Numbers: 1669-P
Specific Compound Numbers: R01669-P

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平5－186865

(43)公開日　平成５年(1993)７月27日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ２３Ｃ　14/24		7308－4K		
Ｃ０１Ｂ　31/02	ＺＡＡ	7003－4G		
	１０１　Ｚ	7003－4G		

審査請求　未請求　請求項の数12(全　４　頁)

(21)出願番号　特願平3－345837

(22)出願日　平成３年(1991)12月27日

(71)出願人　000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目６番地

(72)発明者　冨岡　安
埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地　株式会社日立製作所基礎研究所内

(72)発明者　谷口　彬雄
埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地　株式会社日立製作所基礎研究所内

(72)発明者　石橋　雅義
埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地　株式会社日立製作所基礎研究所内

(74)代理人　弁理士　小川　勝男

最終頁に続く

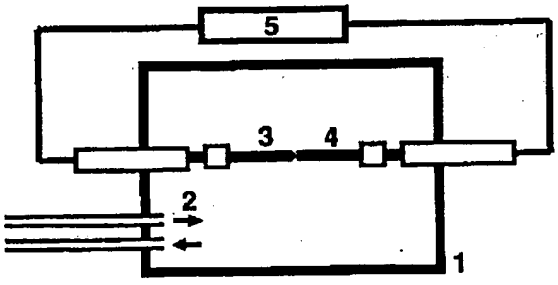
(54)【発明の名称】　炭素クラスター製造方法

(57)【要約】

【目的】従来法よりも簡便で、かつ合成収率の高い炭素クラスターの製造方法を提供すること。

【構成】ステンレス鋼により作製された金属内包炭素クラスターの作製装置１の内部は一定ガス圧に保たれたヘリウムガス２で満たされ、その内部に直流アーク放電により炭素クラスターを作製するための炭素棒電極３と、それと対を成す金属または触媒を含んでいる炭素棒からなる電極４を配置する。次に上記炭素棒電極３を正極に金属源４を負極にし通電加熱することにより、炭素クラスターを高い収率で作製することができる。

図１



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】不活性ガスで充填された容器の中に配置された炭素棒と金属棒からなる一対の電極に対し、アーク放電または抵抗加熱して炭素クラスターを作製することを特徴とする炭素クラスター製造方法。

【請求項2】アーク放電または抵抗加熱の際の通電方式が、交流であることを特徴とする請求項1記載の炭素クラスター製造方法。

【請求項3】アーク放電または抵抗加熱の際の通電方式が、直流であることを特徴とする請求項1記載の炭素クラスター製造方法。

【請求項4】アーク放電または抵抗加熱の際の直流通電方式が、炭素棒側を正極、金属棒側を負極としてなされることを特徴とする上記請求項3記載の炭素クラスター製造方法。

【請求項5】金属棒の電極がFeまたはNiまたはCoまたはSiCまたはAlまたはアルカリ土類金属およびその化合物であることを特徴とする請求項1から4のいずれれかに記載の炭素クラスター製造方法。

【請求項6】不活性ガスで充填された容器の中に配置された炭素棒電極のアーク放電または抵抗加熱により炭素クラスターを作製する方法において、該炭素棒電極の少なくとも一方にあらかじめ触媒が混入されていることを特徴とする炭素クラスター製造方法。

【請求項7】炭素棒電極の少なくとも一方にあらかじめ混入する触媒が遷移金属または遷移金属の錯体からなることを特徴とする請求項6記載の炭素クラスター製造方法。

【請求項8】触媒に用いる遷移金属が、Fe, Co, Niのうち少なくとも一種を含んでいることを特徴とする請求項7記載の炭素クラスター製造方法。

【請求項9】炭素棒電極の少なくとも一方にあらかじめ混入する触媒がアルカリ土類金属またはその化合物からなることを特徴とする請求項6記載の炭素クラスター製造方法。

【請求項10】炭素棒電極の少なくとも一方にあらかじめ混入する触媒がSiC, Al, Si, B, K, Al_4C_3のうち少なくとも一種を含んでいることを特徴とする請求項6記載の炭素クラスター製造方法。

【請求項11】炭素棒電極の少なくとも一方にあらかじめ混入する触媒の形態が微粒子であることを特徴とする請求項1から10いずれかに記載の炭素クラスター製造方法。

【請求項12】充填する不活性ガスの圧力が200Torr以下であることを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の炭素クラスター製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭素クラスターの製造方法に係り、詳しくは、簡便で収率の高い炭素クラスターの製造方法に関する。

2

【0002】

【従来の技術】C60に代表されるような篭状で中空の炭素クラスター、いわゆるフラーレンの大量合成法が、クレッチマーらにより発表（クレッチマー　エト　アル.，ネイチャー（W.Kratshmer et al., Nature), 347 (1990) 354)されて以来、フラーレンの様々な物性研究が活発に行われている。中でもC60のアルカリ金属錯体は新しい超伝導体として注目を集めた(ヘバード　エト　アル.，ネイチャー（A.F.Hebard et al., Nature), 350 (1991) 600)。また最近では、テトラキス(ジメチルアミノ)エチレンとC60からなる有機強磁性体の合成(アルマンド エトアル., サイエンス(P.M.Allemand et al., Science), 253 (1991) 301)や、グラファイトを筒状にしたようなカーボンチューブの作製(飯島、ネイチャー(S.Iijima, Nature), 354 (1991) 56)、また分子サイズの潤滑剤としての応用が考えられるフッ化フラーレンC60F60の合成など様々な展開をみせ始めている。このように炭素クラスター、フラーレン類はエレクトロニクスなどの産業上の新素材として大きな注目を集めている。以降、炭素クラスターを上記フラーレン、カーボンチューブ類の総称として用いる。

【0003】これまでに知られている炭素クラスターの作製方法としては、ヘリウムガス約100Torr中で炭素棒を抵抗加熱法またはアーク放電法により蒸発させて煤を作り、その煤から抽出して得るクレッチマーらの大量合成法、またはベンゼンなどの炭素化合物を燃焼させて得られる煤から抽出する方法がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のフラーレンなどの炭素クラスターの作製方法では、得られる炭素クラスターの収量が全煤中の高々10％であり、その後の液体クロマトグラフィーなどによる分抽精製後はさらに収量が減ってしまう状況である。

【0005】本発明の目的は、簡便でかつ合成収率の高い炭素クラスター製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の本発明の目的は、炭素クラスター合成に用いる炭素棒電極の一方を金属電極にするか、またはあらかじめ炭素棒電極の中に特定の触媒を混入しておき、一定圧の不活性ガス雰囲気中でアーク放電または抵抗加熱することによって達成される。

【0007】本発明の炭素棒電極と対をなす金属棒電極に用いる金属としては、Fe, Niなどの遷移金属、またはCa, Mg, Beなどのアルカリ土類金属、またはSiC, Alが望ましい。また炭素棒内に混入する触媒としては、Fe, Niなどの遷移金属、または$Fe(CO)_5$などの遷移金属錯体、またはCa, Mg, Beなどのアルカリ土類金属またはその化合物、またはSiC, Al, Si, B, K, Al_4C_3が挙げられるが、それらは単独で用いてもよいし、またはそれらの

混合物として用いてもよい。さらにその形態としては超微粒子の状態で炭素棒電極中にできるだけ均等に混入しておくことが望ましいが、微粒子状態での混入が困難な場合は以下のような方法で棒状の電極に成形してもよい。

（1）上記の触媒をロッド状に成形し、それと炭素棒を数本づつ組合せ、ピッチを用いて束ね焼成して一本の電極を作製する方法。または

（2）上記触媒を薄膜状に成形し、炭素棒に巻きつけて一本の電極を作製する方法がある。

【0008】これらの方法は、上記触媒の中でも金属触媒に好適な方法であると考えられる。また以上の方法においてそれらの混入率または混合比率は特に重要ではない。

【0009】

【作用】本発明の方法によれば、炭素棒を抵抗加熱またはアーク放電により蒸発させて炭素クラスターを作製するときに、対電極である金属棒電極の表面が反応触媒として働くため、従来法よりも炭素クラスターを高収量に、かつ容易に得ることができる。また炭素棒電極の少なくとも一方に触媒を混入した場合も、上記金属電極の場合と同様、2本の炭素棒電極の接点近傍の触媒の作用により従来法よりも高収量の炭素クラスターを容易に得ることができる。その際に用いる触媒の種類とその混入率、または不活性ガス圧および通電方式によって、得られる炭素クラスターの収率が多少左右されることがあるが、従来法よりは高収量である。

【0010】

【実施例】以下に、この発明の実施例を図に基づいて詳細に説明する。

【0011】〈実施例1〉炭素クラスターの作製装置の構造を第1図に示す。ステンレス鋼により作製されたこの装置1の内部はヘリウムガス2で満たされ、そのガス圧は約100Torrを保つようしてある。その内部には、直流アーク放電により炭素クラスターを作製するための炭素棒電極3、および鉄製の金属電極4を対向させて配置した。また炭素棒電極の先端を円錐状に削り、対向する金属電極表面に接触させ、炭素棒電極を正極、金属電極を負極とし30V，100Aの直流電流を約30分間通電し続けた。反応終了後、装置内圧を大気圧に戻し、装置1の内壁に付着した煤を回収し、ソックスレー抽出器を用いて炭素クラスターをベンゼン中に抽出した。その抽出試料を液体クロマトグラフィーを用いて分取した。その結果、煤中約10～15％がC60などの炭素クラスターであり、その炭素クラスターのうち約80％がC60で、残りがC70などの炭素クラスターであるという結果を得た。

【0012】一方、従来法による炭素棒電極のみを用いた場合には、煤中に含まれている炭素クラスターの割合が約5～10％であった。

【0013】したがって、以上の結果より、実施例1の有効性が確認された。

【0014】〈実施例2〉実施例1同様の炭素クラスター作製装置を用いた。ただし、金属電極の代わりにFe粉末を含侵させた炭素棒を対電極として用い、実施例1と同様の条件で炭素クラスター作製、および分離、抽出、分取の実験を行った。

【0015】その結果、煤中約10～15％がC60などの炭素クラスターであり、その炭素クラスターのうち約80％がC60で、残りがC70などの炭素クラスターであるという結果を得た。

【0016】また上記のFe粉末を含侵させた炭素棒を両電極に用いて同様の実験を行った場合の収率は、上記の片側に用いた場合よりも平均して約2％向上していることがわかった。

【0017】したがって、以上の結果より、実施例2の有効性が確認された。

【0018】〈実施例3〉実施例1と同様の炭素クラスター作製装置を用いた。ただし、金属電極の代わりにAl_4C_3の微粒子を含侵させた炭素棒を対電極として用い、25V，100Aの直流電流を約30分間通電し続けた。反応終了後、装置内圧を大気圧に戻し、装置内壁に付着した煤を回収し、ソックスレー抽出器を用いて炭素クラスターをベンゼン中に抽出した。その抽出試料を液体クロマトグラフィーを用いて分取した。

【0019】その結果、煤中約10～15％がC60などの炭素クラスターであり、その炭素クラスターのうち約80％がC60で、残りがC70などの炭素クラスターであるという実施例1と同様の結果を得た。

【0020】よって、実施例3の有効性が確認された。

【0021】〈実施例4〉実施例1と同様の炭素クラスター作製装置を用いた。ただし、電極材料としては炭素棒と炭化ケイ素SiCのロッドをピッチを用いて束ね焼成したもの用い、実施例1と同様の条件で炭素クラスター作製、および分離、抽出、分取の実験を行った。25V，100Aの直流電流を約30分間通電し続けた。反応終了後、装置内圧を大気圧に戻し、装置内壁に付着した煤を回収し、ソックスレー抽出器を用いて炭素クラスターをベンゼン中に抽出した。その抽出試料を液体クロマトグラフィーを用いて分取した。

【0022】その結果、煤中約10～15％がC60などの炭素クラスターであり、その炭素クラスターのうち約80％がC60で、残りがC70などの炭素クラスターであるという実施例1同様の結果を得た。

【0023】よって、実施例4の有効性が確認された。

【0024】〈実施例5〉実施例1と同様の炭素クラスター作製装置を用いた。ただし、金属電極の代わりにBeの微粉末を混入させてピッチを用いて一体化した炭素棒を対電極として用い、35V，100Aの交流電流を約30分間通電し続けた。反応終了後、装置内圧を大気圧

5

に戻し、装置内壁に付着した煤を回収し、ソックスレー抽出器を用いて炭素クラスターをベンゼン中に抽出した。その抽出試料を液体クロマトグラフィーを用いて分取した。

【0025】その結果、煤中約10～15％がC60などの炭素クラスターであり、その炭素クラスターのうち約80％がC60で、残りがC70などの炭素クラスターであるという実施例1と同様の結果を得た。

【0026】またこの結果は、上記の両電極に35V，100Aの直流電流を約30分間通電した場合よりも平均して約2％の収率向上が見られた。

【0027】したがって、実施例5の有効性が確認された。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、炭素クラスター合成に用いる炭素棒電極の一方を金属電極にするか、またはあらかじめ炭素棒電極の中に特定の触媒を混入しておき、一定圧の不活性ガス雰囲気中でアーク放電または抵抗加熱することによって、簡便でかつ高い合成収率で炭素クラスターを製造することができる。

6

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で炭素クラスターを作製するために用いた装置の構造図。

【符号の説明】

1；ステンレス鋼で作られた作製装置容器

2；一定圧のヘリウムガス雰囲気を保持するために用いた循環口

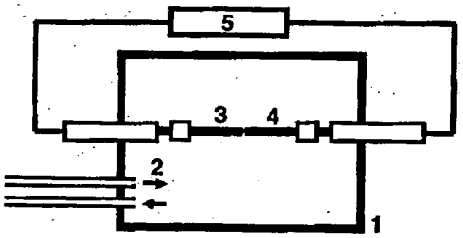
3；炭素クラスターを作製するための炭素棒電極

4；金属原子蒸気を作製するための金属源

5；炭素棒電極及び金属電極にアーク放電させるための直流電源

【図1】

図1



フロントページの続き

(72)発明者　梶山　博司
埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地　株式会社日立製作所基礎研究所内